

## 플라즈마 처리가 목분/폴리프로필렌 복합재의 계면에 미치는 영향 연구

하종록\* · 김병선\*<sup>†</sup> · 이진우\*

### Study of Plasma Polymerization on Wood Powder/PP Composites Interface

Jong-Rok Ha\*, Byung Sun Kim\*<sup>†</sup>, Jin Woo Yi\*

**ABSTRACT:** Atmospheric glow plasma polymerization was applied to wood powder before fabricating polypropylene (PP) matrix composites. Seven different types of monomers (Oxygen, Benzene, CH<sub>4</sub>, Acrylic-acid, Hexafluoroethane, Trifluorotoluene, Hexamethyl-disiloxane) were analyzed to determine the most suitable precursor for plasma polymerization. The surface energy was calculated from measured contact angle about each monomer on PP. Hexamethyl-disiloxane (HMDSO) had a highest surface energy and is selected as the most suitable monomer. Wood powder and polypropylene were mixed as pellets by twin screw extruder and then 50 wt% wood powder/PP composites were produced by an injection machine. Tensile strength and Flexural strength have improved by 7.59% and 12.43% at the maximum respectively. SEM (Scanning Electron Microscope) observation on the fracture surface revealed that the plasma polymerization have improved the interfacial bonding and the mechanical properties of the composites.

**초 록:** 상온·상압 플라즈마 표면처리된 목분을 폴리프로필렌(polypropylene)과 혼합하였을 때 두 재료의 계면에 미치는 영향을 연구하였다. 목분과 폴리프로필렌을 압출기를 통해 기계적으로 혼합한 후 사출기를 이용하여 목분함유량 50 wt% 목분/폴리프로필렌(Wood Plastic Composite, WPC) 복합재를 제조하였다. 플라즈마 표면처리 공정에 가장 적합한 Monomer(모노머)를 찾기 위해 Oxygen, Benzene, CH<sub>4</sub>, Acrylic-acid, Hexafluoroethane, Trifluorotoluene, Hexamethyl-disiloxane(HMDSO) 등 7가지의 모노머에 대해 Contact angle(접촉각)을 측정하여 표면에너지를 계산하였다. 그 결과 HMDSO가 가장 높은 표면에너지를 나타내어 플라즈마 공정의 모노머로 적용하였다. 소수성인 폴리프로필렌과 친수성인 목분을 플라즈마 표면처리를 통하여 목분의 표면을 개질하였고 두 재료의 계면 결합력을 향상시킬 수 있었다. 기계적 물성평가 결과는 인장강도의 경우 최대 7.59%, 굴곡강도의 경우 최대 12.43%가 증가하였다. SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 파단면을 관찰하였고 플라즈마 표면처리의 효과를 확인하였다.

**Key Words:** 플라즈마(plasma), WPC(wood plastic composite), 목분(wood powder), 헥사메틸디시록세인(Hexamethyl-disiloxane)

## 1. 서 론

최근 환경오염과 화석연료 고갈로 인하여 저비용, 재활용, 생분해성 및 높은 강도와 강성을 가지고 있는 자연 섬

유 복합재료 개발에 많은 연구가 진행 중에 있다[1,2]. 본 연구에서는 비교적 높은 강도를 나타낼 수 있는 재료인 목분과 폴리프로필렌(Polypropylene)을 사용하는 WPC 복합재를 연구하였다. 일반적으로 목분과 폴리프로필렌을 혼합하

접수: 2013년 5월 10일, 수정: 2013년 6월 7일, 게재승인: 2013년 6월 11일

\*한국기계연구원 부설 재료연구소 복합재료센터

\*<sup>†</sup>한국기계연구원 부설 재료연구소 복합재료센터, Corresponding author(E-mail: Kbs@kims.re.kr)

게 되면 낮은 강도를 갖게 된다[3-5]. 이는 소수성을 가지는 폴리프로필렌과 친수성을 가지는 목분 사이의 계면결합력 부족, 분산성이 좋지 못하기 때문이다[6]. 이러한 문제를 상온·상압 플라즈마 표면처리를 통하여 친환경적, 저비용으로 개선해 보고자 한다. 플라즈마 표면처리는 기존의 비환경적인 유기 화합물을 사용하는 방법과 달리 친환경적으로 처리할 수 있다[7]. 본 연구에서 사용된 상온·상압 플라즈마 표면처리는 저비용으로 연속처리가 가능한 건식공법이다. 상온·상압 플라즈마 처리는 Acrylic acid, Hexamethyldisiloxane (HMDSO) 등의 다양한 모노머(Monomer)를 사용하여 처리할 수 있다. 플라즈마 처리에 이용된 모노머 중 적합한 모노머를 찾기 위해 접촉각을 측정하였고 이것을 이용해 표면에너지로 계산하였다[10]. 플라즈마 처리한 목분과 폴리프로필렌을 압출기에서 기계적으로 혼합 후 펠렛(Pellet) 형태로 제조하였다. 본 연구에서는 사출기를 사용하여 사출성형 하였으며 목분량은 50 wt%로 하였다. 기계적 물성평가 및 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 인장 파단면 관찰하였고 이미지 분석을 통하여 상온·상압 플라즈마 표면처리가 기존의 유기화합물 처리방식보다 효과적으로 개질 되는 것을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

WPC 복합재 제조에 사용된 목분은 (주)화인우드에서 제조된 자동차용 목분으로 진공 건조를 통해 수분을 제거한 후 별도의 정제과정 없이 사용되었다. 폴리프로필렌 (SEETEC M1500, LG Chem. Co., Korea)은 펠렛 상태로 제작한 후 사용하였다. 그리고 목분의 표면에 관능기 도입을 위한 플라즈마 처리에 사용된 7종류의 모노머(HMDSO, CH<sub>4</sub>, Hexafluoroethane, Oxygen, Benzene, Acrylic-acid, Trifluorotoluene)는 별도의 정제과정 없이 사용되었다.

### 2.2 목분의 플라즈마 표면처리

일반적으로 WPC 복합재의 경우, 목분과 폴리프로필렌 간의 낮은 계면결합력으로 인한 복합재의 기계적 특성이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 이에 본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 목분 표면에 플라즈마 표면처리를 통해 친수성을 가진 목분과 소수성의 폴리프로필렌간의 계면결합력을 향상시키고자 하였다. 플라즈마 처리는 기화된 모노머와 헬륨(He)이 혼합된 가스를 플라즈마 챔버(Chamber)에 이송시킨 후 주파수 20 kHz, 전압 3 kV, 상온·상압 조건 하에서 수행되었다.

### 2.3 WPC 복합재 제조

WPC 복합재 제조를 위해 Table 1에 나타난 조건하에서 Fig. 2에 나타난 압출공정(TSE 16 TC, PRISM, U.K.)을 통해

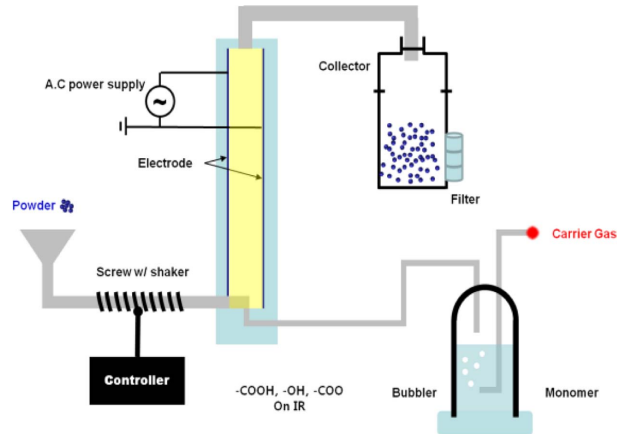


Fig. 1. Schematic of plasma process.

Table 1. Wood powder/polypropylene compositw extrusion conditions

| Temp. (°C) | Repeat count | Screw speed | Wood/ Polypropylene |
|------------|--------------|-------------|---------------------|
| 185        | 3            | 150         | 1/1                 |

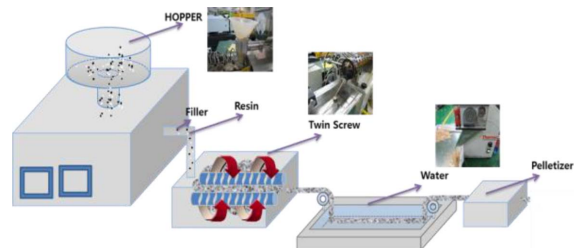


Fig. 2. chematic of wood powder/polypropylene mixing process.

목분/폴리프로필렌 함량비가 1/1인 펠렛을 제조한 후, 진공 오븐에서 60°C로 24시간 건조 하여 수분을 제거하였다. 그 후 사출기(NE55, (주) Woojin Selex, Korea)를 이용하여 WPC 복합재를 제조하였다.

### 2.4 WPC 복합재의 특성평가

본 연구에서는 모노머의 관능기 종류에 따른 폴리프로필렌과의 접촉각을 Fig. 3에 나타난 것과 같이 Static sessile drop method를 이용하여 측정하고 이를 이용하여 두 재료간의 표면 에너지를 예측함으로써 목분과 폴리프로필렌간의 계면 결합력을 향상시키기 위한 가장 적합한 모노머를 선정하였다. 그리고 ASTM D638 type 1, ASTM D790의 규격에 따라 시편을 제조한 후 만능물성시험기(UTM, Instron model 5882, U.S.A.)를 통해 인장강도 및 굴곡강도를 측정하고 플라즈마 표면처리 유무에 따른 인장·굴곡강도의 비교를 통해 플라즈마 처리의 건전성 평가 및 계면결합력 향

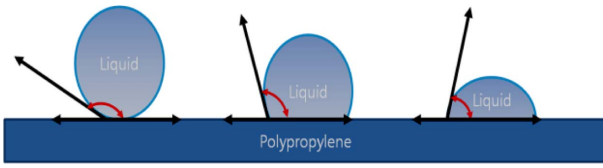


Fig. 3. Schematic of contact angle measurement.

상을 평가하였다. 또한 주사전자현미경(SEM, JSM-5800, JEOL, Japan)을 통해 인장시편의 파단면을 관찰함으로써 목분과 폴리프로필렌간의 계면 결합을 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 모노머의 종류에 따른 접촉각 및 표면에너지

일반적인 WPC 복합재 경우 두 재료간의 표면 장력의 차이로 인한 상분리가 나타남으로서 기계적 특성이 저하되는 문제점이 발생한다. 이에 본 연구에서는 물과 글리세롤을 이용하여 다양한 모노머간의 접촉각을 측정하고 이를 이용하여 계면에너지를 비교 평가함으로써 모노머의 친수성 및 소수성을 평가하였다. Table 2는 Static Sessile Drop Method에 의해 측정된 접촉각과 식 (1)에 나타난 Young's Equation과 식 (2)에 나타난 Dupre Equation을 조합한 식 (3)에 식 (4)를 대입하여 정리하여 유도된 식 (5)을 통해 계산된 표면 에너지를 나타낸 것이다.

$$r_s - r_{SL} = r_L \cos \theta \quad (1)$$

단,  $r_s$  고체의 표면 에너지

$r_{SL}$  고체와 액체의 계면에너지

$r_L$  액체의 표면장력

$$r_{SL} = r_s + r_L - W_{SL} \quad (2)$$

단,  $W_{SL}$  접착자유에너지

$$r_L(1 + \cos \theta) = W_{SL} (= r_s + r_L - r_{SL}) \quad (3)$$

$$r^{TOT} = r^{LW} + r^{AB} \quad (4)$$

$$r_{SL} = r_s + r_{LV} - 2(r_s^d r_{LV}^d)^{1/2} - 2(r_s^p r_{LV}^p)^{1/2} \quad (5)$$

Table 2를 통해 알 수 있듯이 HMDSO와 물의 접촉각이 크며 극성성분의 표면에너지(Polar Component, PC.)가 가장 작고 비극성성분의 표면에너지(Dispersive Component, DC.)가 가장 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 친수성 물질의 경우 물과의 접촉각이 작고 높은 극성 표면에너지를 가지는 것으로 알려져 있다[8]. 본 연구에서는 소수성이 큰 HMDSO가 폴리프로필렌과의 계면 결합력이 가장 클 것으로 판단되어 HMDSO를 모노머로 선정하였다.

#### 3.2 플라즈마 처리에 따른 목분의 표면 개질

본 연구에서는 플라즈마 표면처리된 목분의 건전성 및 소수성을 평가하고자 플라즈마 표면 처리된 목분과 일반 목분 20%를 각각 증류수에 침침시켜 침강되는 정도를 관찰하였다(Fig. 4). 그 결과 플라즈마 표면처리된 목분의 경우 증류수 내에 침강되지 않는 반면 일반 목분의 경우 일부 입도가 작은 목분을 제외하고는 모두 가라앉았다. 이와 같은 결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 플라즈마 처리를 통해 목분의 표면에 생성된 비극성의 siloxane으로 인해 목분의 소수성(Hydrophobic)크게 향상 되었음을 나타낸다. 또한 플라즈마 표면처리된 목분이 전반적으로 균일하게 증류수에 분산된 것을 통해 플라즈마 표면처리가 균일하게 이루어진 것을 확인할 수 있었다.



Fig. 4. Wood powder precipitation test.

Table 2. Contact angle and surface energy for different monomer types

| Monomer                             | Contact angle (°) |          | Surface energy (dyne/cm) |       |       |
|-------------------------------------|-------------------|----------|--------------------------|-------|-------|
|                                     | Water             | Glycerol | Total                    | DC    | PC    |
| PET functionalized oxygen           | 8                 | 9        | 73.74                    | 12.78 | 60.96 |
| PET functionalized Benzene          | 58.8              | 65       | 48.45                    | 1.08  | 47.37 |
| PET functionalized CH <sub>4</sub>  | 55.7              | 47.6     | 59.56                    | 2.14  | 57.42 |
| PET functionalized Acrylic acid     | 35.7              | 47.7     | 71.94                    | 1.72  | 70.22 |
| PET functionaliz Hexafluoroethaneed | 93                | 103      | 28.75                    | 0.54  | 28.21 |
| Trifluorotoluene                    | 49                | 53.1     | 53.81                    | 4.90  | 48.91 |
| HMDSO                               | 105               | 76       | 74.77                    | 71.68 | 3.09  |

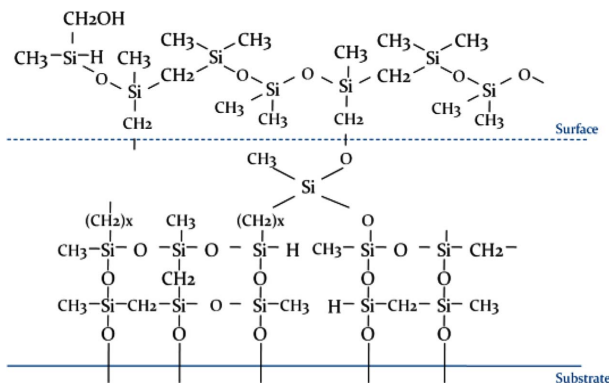


Fig. 5. HMDSO plasma polymerization effects by functional groups on the surface wood powder.

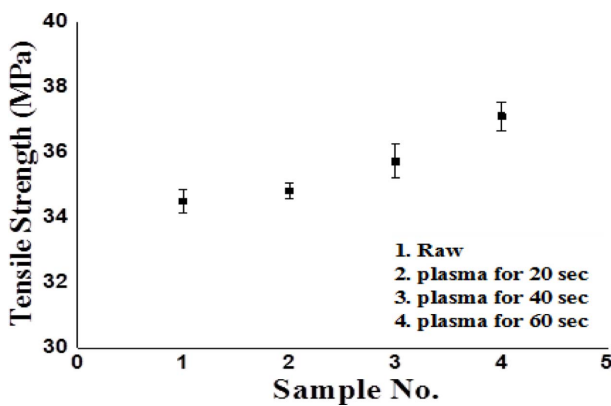


Fig. 6. Tensile strength Wood powder/Polypropylene composites fabricated with different plasma polymerized time, respectively.

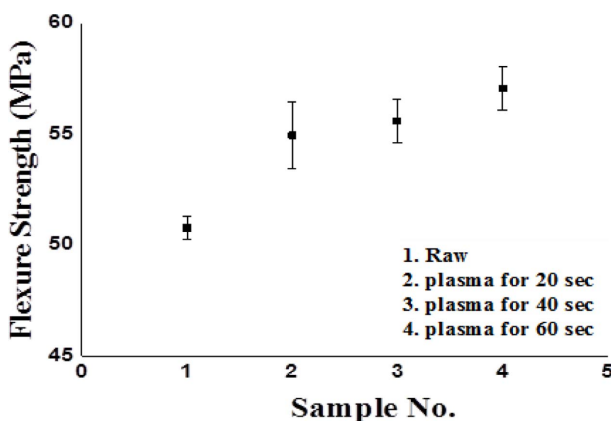


Fig. 7. Flexure strength Wood powder / Polypropylene composites fabricated with different plasma polymerized time, respectively.

### 3.3 WPC 복합재의 기계적 특성평가 및 미세구조 분석

무처리 목분과 플라즈마 표면처리를 각각 20, 40, 60초 나누어 표면처리하였다. 본 연구에서는 압사출 공정을 통해

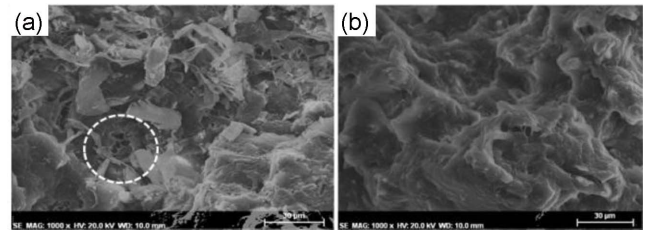


Fig. 8. SEM fractographs of tensile fractured (a) wood powder/PP composite, (b) plasma polymerized wood powder/PP composite, respectively.

WPC 복합재를 제조하고 인장강도(ASTM D638 type 1), 굴곡강도(ASTM D790)를 측정, 비교 평가하였다. Fig. 6, 7은 플라즈마 표면처리 시간에 따른 복합재의 인장굴곡강도를 측정된 결과이다. 결과에 나타난 바와 같이 아무런 처리되지 않은 목분의 경우 최대 인장강도가 34.51 MPa 최대 굴곡강도는 50.78 MPa로 타나났으며, 1분 처리의 경우 37.13 MPa 굴곡강도는 57.09 MPa로 각각 7.62%, 12.43%의 강도가 증가하였다. 기계적 물성 평가가 완료된 시편을 이용하여 복합재의 파단면의 미세구조를 관찰하였다. Fig. 8(a)의 경우 표면이 전체적으로 거칠고 섬유와 기지재료간의 결합력 부족으로 발생한 Pull-out 모습을 확인할 수 있다. 하지만 Fig. 8(b)의 파단면의 경우 플라즈마 표면처리로 인하여 섬유와 기지재료간의 결합력 향상되어 표면이 깨끗하게 나타났다. 이러한 결과들은 플라즈마 표면처리 후 섬유와 기지재료간의 계면 결합력이 증가 되었음을 확인할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서 목분과 폴리프로필렌을 균일하게 혼합하고 접착강도를 증가시키기 위하여 목분에 플라즈마 표면처리를 하였고 이를 이용하여 WPC 복합재를 제조한 후 인장시험 및 SEM을 통한 미세구조를 평가함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 폴리프로필렌과의 계면결합력 향상을 위한 최적의 모노머를 선정하기 위해 모노머의 접촉각을 측정하였고 측정된 값을 이용하여 표면에너지를 계산하였다. 계산된 표면에너지를 이용하여 소수성이 가장 큰 모노머인 HMDSO를 선정하였다.

(2) 수분 침강 실험을 통해 균일하게 플라즈마 처리된 목분을 제조하였으며 목분의 소수성을 향상시켰다. 또한 플라즈마 처리 공정을 아래와 같이 최적화하였다. 주파수 = 20 kHz, 전압 = 3 kV

(3) HMDSO를 이용하여 플라즈마 처리된 목분/폴리프로필렌 복합재의 경우 플라즈마 처리에 의해 목분의 소수성이 증가하여 폴리프로필렌과의 계면결합력이 향상되었고 인장강도는 7.59%, 굴곡강도 12.43%로 증가하였다.

## 후 기

본 연구는 국토해양부 건설기술평가원이 지원하는 연구  
과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Morton and Rossi, L., "Current and Emerging Applications for Natural and Wood Fiber Composite," Proc. 7th International Conference on Wood Fiber Composites, Madison, WI, Forest Product Society, 2003.
2. Clemons, C., and Caufield, D., "Functional Filler for Plastics," Wood Powder, 249-1st Ed., 2005.
3. Kim, B.S., Kim, M.M., Ha, J.R., Um, M.K., and Chun, B.H., "High performance Structure and Materails," *WIT Transactions*, Vol. 112, 2010, pp. 271-277.
4. Zhang Y.C., Toghiani, H., Zhang, J.L., Xue, Y.B., and Pittman, C.U., "Studies of Surface-modified Wood Flour/Polypropylene Composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 44, No. 8, 2003.
5. Nunez, A.J., Sturm, P.C., and Kenny, J.M., "Mechanical Characterization of Polypropylene-wood Flour Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, No. 6, 2003.
6. Salemane, M.G., and Luyt, A.S., "Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene-wood Powder Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, No. 5, 2006.
7. Danyadi, L., Renner, K., Moczo, J., and Pukanszky, B., "Wood Flour Filled Polypropylene Composites: Interfacial Adhesion and Micromechanical Deformations," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 47, No. 8, 2007.
8. Park, I., and Lee, H.L., "Analysis of the Surface Characteristic of Microstickies by Contact Angle Measurement," *Journal of Korea TAPPI*, Vol. 37, No 2, 2005.